ÖZET

Cam emayelerin yapısında kullanılmak üzere geliştirilen, yüksek ilk yapışma mukavemetine sahip medyum (organik taşıyıcı)

Buluş, cam kaplama bileşimleri, kalın ve ince film bileşenleri, cam emayeleri gibi kaplama bileşimlerinin yapısında kullanılmak üzere geliştirilen ve cam emayelerinin taşınması esnasında ilk yapışma mukavemet özelliği yüksek olan, su bazlı akrilik-melamin esaslı medyum (organik taşıyıcı) ile ilgilidir.

İSTEMLER

1. Cam kaplama bileşimleri, kalın ve ince film bileşenleri, cam emayeleri gibi kaplama bileşimlerinin yapısında kullanılmak üzere geliştirilen, selüloz eter, yüzey aktif ajan, dispersiyon ajanı, bir veya birden fazla çözücü içeren çözücü karışımı içeren medyum (organik taşıyıcı) olup, özelliği; cam emayelerinin taşınması esnasında ilk yapışma mukavemet özelliğini yükseltilmek üzere, akrilik reçine ve melamin reçine içermesidir.

2. İstem 1'e uygun medyum olup, özelliği; ağırlıkça %10-30 oranında akrilik reçine, ağırlıkça %2-10 oranında melamin reçine, ağırlıkça %2-5 oranında selüloz eter, ağırlıkça %1-3 oranında yüzey aktif ajan, ağırlıkça %1-5 oranında dispersiyon ajanı ve ağırlıkça %45-84 oranında çözücü karışımı içermesidir.

3. İstem 1'e uygun medyum olup, özelliği; 3:1 oranında akrilik reçine-melamin reçine içermesidir.

4. İstem 1'e uygun medyum olup, özelliği; viskozitesinin 25 °C'de 15 rpm'de 1,000-10,000 cPs olmasıdır.

5. Yukarıdaki istemlerden herhangi birinde bahsedilen medyumun üretim yöntemi olup, özelliği;

- karıştırma kabına alınan çözücü karışımına sırasıyla akrilik reçine, melamin reçine, selüloz eter, yüzey aktif ajan ve dispersiyon ajanının eklenerek karıştırılması,

işlem adımını içermesidir.

TARİFNAME

Cam emayelerin yapısında kullanılmak üzere geliştirilen, yüksek ilk yapışma mukavemetine sahip medyum (organik taşıyıcı)

Teknik Alan

Buluş, cam kaplama bileşimleri, kalın ve ince film bileşenleri, cam emayeleri gibi kaplama bileşimlerinin yapısında kullanılmak üzere geliştirilen ve cam emayelerinin taşınması esnasında ilk yapışma mukavemet özelliği yüksek olan, su bazlı akrilik-melamin esaslı medyum (organik taşıyıcı) ile ilgilidir.

Tekniğin Bilinen Durumu

Cam emayeleri, cam ev eşyaları, cam ambalaj, fırın camları, otomotiv camları ve mimari camlar olmak üzere birçok alanda (appliance glass (beyaz eşya–fırın kapakları, buzdolabı rafları, cam-seramikler), glasswares (cam ambalaj- şişeler), glass tablewares (cam sofra ürünleri- bardakla, tabaklar), ceramics (seramikler, tabaklar, kupalar), pharmaceutical industry (ilaç sektörü-ampuller), teknik camlar (elektronikler, fotovoltaikler), otomotiv sektörü (ön cam, arka cam, yan camlar, sunroof..), mimari camlar) kullanılmakta olup, kullanım alanlarına göre dekoratif veya fonksiyonel özellikler göstermektedirler.

Cam emayeleri temel olarak cam friti (eritken), inorganik pigment (renklendirici) ve medyum (taşıyıcı) olmak üzere üç bileşenli sistemlerdir. Cam fritleri, çeşitli metal oksit/ karbonat veya nitratlarının belirli oranda bir araya getirilerek ergitilmesi ve bu eriyiğin suya dökülerek (quenching) amorf yapı kazandırılmasıyla elde edilen camsı yapılardır. Cam emayelerinde kullanılan cam fritleri; hammaddelerin tartılması/harmanlanması, ergitme ve suya dökme, öğütme işlemleri olmak üzere üç aşamada üretilmektedirler. Tartım doğruluğu ve homojen karıştırma önemli konulardır. Fritin ergitilmesi, kesikli (batch) veya sürekli (continuous) olarak gerçekleştirilebilmektedir. Ergitme işleminden sonra, cam eriyiği kristalleşmeyi önlemek amacıyla suya dökülmektedir. Ardından, öğütülerek toz formuna getirilmekte ve cam emaye yapısına katılmaktadır.

Cam emayeleri temel olarak seramik ve emaye fritlerine göre daha düşük erime noktasına sahip fonksiyonel bir cam friti, düşük termal genleşmeye ve yüksek renk kabiliyeti (CIE (Commission Internationale de l’eclairage) standardına göre)) ve örtücülüğe sahip pigmentler ve organik medyum yapılarından oluşmaktadır. Özellikle siyah ve beyaz renklere sahip cam emayeleri sektörde geniş kullanım alanına sahiptirler. Siyah ve beyaz pigmentler, dekoratif ve fonksiyonel özellikleri bakımında emaye uygulamalarında büyük öneme sahiptir.

Cam fritleri, silika (SiO_2), bor oksit (B_2O_3), soda (Na_2CO_3), titanyum dioksit (TiO_2) ve zirkonyum oksit (ZrO_2) gibi hammaddeleri formülasyonda belirlenen oranlara göre bir araya getirilmesi ve homojen bir şekilde karıştırılmasıyla elde edilmektedir. Ürünün erime sıcaklığı, genleşme katsayısı, kimyasal dayanıklılığı ve kararlılığı cam fritine bağlıdır. Cam fritlerin yapısında kullanılan silika kimyasal dayanıklılığı ve pişirme sıcaklığını arttırmakta, genleşme katsayısını düşürmektedir. Bor oksit, genleşme kat sayısını ve pişirme sıcaklığını düşürmekte ve kimyasal dayanıklılığı arttırmaktadır. Molibden ve flor, genleşme katsayısını arttırmakta ve pişirme sıcaklığını azaltmaktadır. Çinko oksit, opaklık sağlarken, titanyum dioksit asit dayanımını arttırmakta, zirkonyum oksit alkali dayanımını arttırmaktadır.

Cam emaye uygulamalarının en önemli özelliklerinden biri, WO2017127788A1 numaralı patent başvurusunda bahsedildiği gibi otomotiv ön, yan ve arka camlarının dış köşelerinde opak siyah emaye bandını düşük sıcaklıklarda elde edebilmektir. Bu opak siyah renkli bantlar, sektörde 1,5 cm ile 15 cm arasında değişmektedir. Bu değişim, estetik bakış açısı ile tasarıma göre değişmekle birlikte, özellikle güneş ışığı emisyonlarını engelleyerek ultraviyole ışımadan dolayı yaşanan bozunmanın önüne geçmektir. Ayrıca, bu opak siyah emaye bandı, aracın arkasından arka cam buz çözme sisteminin gümüş içeren bus bar sistemi ve kablo bağlantılarını örter ve UV koruması sağlamaktadır.

İnorganik pigmentler içerisinde AB_2O_4 formülüne sahip spinel yapısı, kararlı kristal yapısı sebebiyle sektörde tercih edilmektedir. Yapılan çalışmalara göre, $CuCr_2O_4$, spinel kristalin yapıda olup tetragonal, fazda bulunmaktadır. MnO_x içeren $(Cu,Mn,Cr)_3O_4$ ise kübik, tetragonal ve/veya her iki fazı içermektedir. Ve MnO_x miktarı arttıkça kübik faz yapısının bünyede konsantrasyonu fazla olmaktadır.

İnorganik pigmentler formülasyonda yaklaşık %15-25'lik bir paya sahiptirler. İnorganik pigmentler, çeşitli kimyasal yöntemlerle sentezlenmektedirler. Bu yöntemlerden yaygın olanı, katı hal reaksiyonu ile inorganik kompleks yapıların oluşturulmasıdır. Bu yapılar, bir veya daha fazla metal oksit/ karbonat/hidrat veya nitratın belirli bir reçeteye göre hazırlanarak 850°C-1400°C arasında kalsinasyonu ile elde edilmektedir. Daha sonra, uygun tanecik boyutuna getirilmeleri için öğütme işlemi uygulanmaktadır. Burada, hammaddeler, hammaddelerin tanecik boyutları, oranları, homojen karışım eldesi, fırın koşulları ve nihayetinde sentezlenen pigmentin tanecik boyutu rengin oluşumunda kritik olan süreçlerdir.

Organik taşıyıcı (medyum) ise, cam emayesinin oluşturulması için gerekli diğer bir bileşendir. Organik taşıyıcı (medyum), bağlayıcılar (reçine), çözücüler (solventler), dispersiyon ajanları, yüzey aktif maddeler, dolgu maddeleri içermektedir. Toz yapıda olan pigment ve fritin bir nevi

boya kıvamına getirilmesini sağlamaktadır. Ayrıca, pigment ve fritin dispersiyonunu da sağlamaktadır. Homojen bir karışım elde edilmesi için bir sıvı ortamı sağlamaktadır. Aynı zamanda cam emayesinin uygulanabilir viskozite ve reoloji kazanmasını sağlamaktadır.

Bilinen teknikte %60 oranında cam friti, %20 oranında medyum ve %20 oranında pigmentin karıştırılmasıyla hazırlanan cam emayesi, uygun yöntem ile cam yüzeyine uygulanmakta ve daha sonra kurutma işlemi yapılmaktadır. Kurutma işleminden (100-180°C) sonra pişirme işlemi (560-700°C) gerçekleşmekte ve organik taşıyıcı bu sıcaklıklarda ortamdan uzaklaşmaktadır (clean burn-off). Pişirme sürecinde, cam friti, cam yüzeyi üzerinde bağlanmakta ve pigment de renk verici olarak sistemde kalmaktadır. Cam emayesinin bilinen üretim prosesinde yaşanan problem, uygulanmış camların, işletmelerde transfer edilmesi ve hemen pişirme işleminin gerçekleştirilmemesidir.

Uygulama yapılmış ve ardından kurutma işlemi yapılmış camlar, hem işletme sırasında taşınma işlemi gerçekleştirilebilmekte hem de yurt içi ve yurt dışı bayilere gönderilmektedir. Cam, buralarda kesme, rodajlama vb. işlemlerden geçirilmektedir. Nihai forma ulaştırılan camlar, daha sonra temperlenebilmekte veya pişirim gerçekleştirilmektedir. Tüm bu işlemler kurutma sonrası ancak pişirim öncesi yapılmaktadır. Bu yüzden, kurutmadan çıkan cam emayesi uygulanmış camların, bu işlemler sırasında ilk yapışma mukavemetinin yüksek olması gerekmektedir. Aksi takdirde bu işlemler sırasında yüzeyde hatalar meydana gelmektedir. Boya camın yüzeyinden çıkmakta, cam yüzeyi fonksiyonel ve/veya dekoratif özelliklerini kaybetmektedir.

Tekniğin bilinen durumunda konu ile ilgili olarak US2014107260A1 numaralı patent başvurusuna rastlanılmıştır. Başvurusunda, seramik kaplama bileşimleri, kalın ve ince film bileşimleri, sırlar ve cam emayeler gibi kaplama bileşimleri için sıvı bir ortam veya araç açıklanmaktadır. Bahsedilen ortam, uçucu organik bileşikler (VOC) bakımından düşük olup, propilen karbonat, dimetil karbonat veya bunların kombinasyonları gibi düşük bir VOC çözücü içermektedir.

Bilinen teknikte ilk yapışma mukavemeti yüksek medyum için bazı pratik sorunlar gündeme gelmiştir. Burada çözücüler, bağlayıcı ve reçineler, elde edilen bileşimin kuruma süresini, uygulama viskozitesini olumsuz etkilerken, elekte temizlenmeme gibi problemler yaşanmasına neden olmuştur. Buna göre, cam emayesinin oluşturulmasında kullanılan bu medyum bileşiminin kabul edilebilir kurutma ve uygulama özelliklerini sağlayan ortama ihtiyaç duyulmaktadır.

Sonuç olarak yukarıda bahsedilen olumsuzluklardan ve eksikliklerden dolayı, ilgili teknik alanda bir yenilik yapma ihtiyacı ortaya çıkmıştır.

Buluşun Amacı

Mevcut buluş, yukarıda bahsedilen gereksinimleri karşılayan, tüm dezavantajları ortadan kaldıran ve ilave bazı avantajlar getiren, cam emayelerin yapısında kullanılmak üzere geliştirilen, yüksek ilk yapışma mukavemetine sahip medyum (organik taşıyıcı) ile ilgilidir.

Buluşun amacı, cam kaplama bileşimleri, kalın ve ince film bileşenleri, cam emayeleri gibi kaplama bileşimlerinin yapısında kullanılmak üzere geliştirilen ve cam emayelerinin taşınması esnasında yüksek ilk yapışma mukavemet özelliği yüksek olan, su bazlı akrilik-melamin esaslı medyum (organik taşıyıcı) ortaya koymaktır.

Buluşun amacı, standart medyumlara kıyasla yüksek ilk yapışma mukavemeti sunan bir medyum sağlamaktır.

Buluşun amacı, medyum sayesinde uygulandığı cam yüzeylerde hata oluşumunu engelleyen cam emayelerin elde edilmesine imkan sağlamaktır.

Buluşun amacı, medyum sayesinde uygulandığı cam yüzeylerinin fonkiyonel ve/veya dekoratif özelliklerini koruyan nitelikte cam emayelerin üretilmesine imkan sağlamaktır.

Buluşun bir amacı, cam emaye uygulanan cam yüzeylerin fiziksel ve kimyasal direnç kazanmasını sağlamaktır.

Buluşun bir amacı, su ile temizlenebilir, iyi akış özelliklerine sahip, elverişli ilk yapışma mukavemetine, mükemmel kuruma oranına ve uygulanabilir viskozite aralığına sahip bir medyum ortaya koymaktır.

Buluşun bir amacı, medyum sayesinde uygulandığı cam yüzeyin çevresel etkilere karşı direnç göstermesini sağlamaktır.

Buluşun bir diğer amacı, yüksek sıcaklıklarda kimyasal olarak stabil olan bir kaplama kompozisyonu elde etmektir. Bu sayede uygulandığı cam eşyalar, bulaşık makinesi, mikrodalga fırını içerisinde yüksek sıcaklıklara maruz kalabilmektedir.

Yukarıda anlatılan amaçların yerine getirilmesi için buluş, cam kaplama bileşimleri, kalın ve ince film bileşenleri, cam emayeleri gibi kaplama bileşimlerinin yapısında kullanılmak üzere geliştirilen, selüloz eter, yüzey aktif ajan, dispersiyon ajanı, bir veya birden fazla çözücü içeren çözücü karışımı içeren medyum (organik taşıyıcı) olup, özelliği; cam emayelerinin taşınması esnasında ilk yapışma mukavemet özelliğini yükseltilmek üzere, akrilik reçine ve melamin reçine içermektedir.

Buluşun amaçlarını gerçekleştirmek üzere medyum, 3:1 oranında akrilik reçine-melamin reçine içermektedir.

Buluşun amaçlarını gerçekleştirmek üzere medyum, 25 °C'de 15 rpm'de 1,000-10,000 cPs viskozite değerine sahiptir.

Buluşun amaçlarını gerçekleştirmek üzere medyum,

- karıştırma kabına alınan çözücü karışımına sırasıyla akrilik reçine, melamin reçine, selüloz eter, yüzey aktif ajan ve dispersiyon ajanının eklenerek karıştırılması,

işlem adımı ile üretilmektedir.

Yukarıda anlatılan amaçların yerine getirilmesi için buluş, cam kaplama bileşimleri, kalın ve ince film bileşenleri, cam emayeleri gibi kaplama bileşimlerinin yapısında kullanılmak üzere geliştirilen medyum olup, özelliği; su ile temizlenebilir, iyi akış özelliklerine, elverişli ilk yapışma mukavemeti özelliklerine, mükemmel kuruma oranına ve uygulanabilir viskozite aralığına sahiptir.

Buluşun yapısal ve karakteristik özellikleri ve tüm avantajları aşağıda verilen detaylı açıklama sayesinde daha net olarak anlaşılacaktır ve bu nedenle değerlendirmenin de bu detaylı açıklama göz önüne alınarak yapılması gerekmektedir.

Buluşun Anlaşılmasına Yardımcı Olacak Şekiller

Şekil-1: GMW 001 ile GMW 002'nin 150 °C'de 45 dakika süreyle kuruma performasına ait grafiktir.

Şekil-2: GMW 001 ile GMW 002'nin 100 °C'de 45 dakika süreyle kuruma performasına ait grafiktir.

Şekillerdeki Referanslarının Açıklaması

1. GMW 001

2. GMW 002

Buluşun Detaylı Açıklaması

Bu detaylı açıklamada, buluş konusu cam emayelerin yapısında kullanılmak üzere geliştirilen, yüksek ilk yapışma mukavemetine sahip medyum (organik taşıyıcı), sadece konunun daha iyi anlaşılmasına yönelik olarak ve hiçbir sınırlayıcı etki oluşturmayacak şekilde açıklanmaktadır.

Buluş, cam kaplama bileşimleri, kalın ve ince film bileşenleri, cam emayeleri gibi kaplama bileşimlerinin yapısında kullanılmak üzere geliştirilen ve cam emayelerinin taşınması esnasında ilk yapışma mukavemet özelliği yüksek olan, su bazlı akrilik-melamin esaslı medyum (organik taşıyıcı) ile ilgilidir.

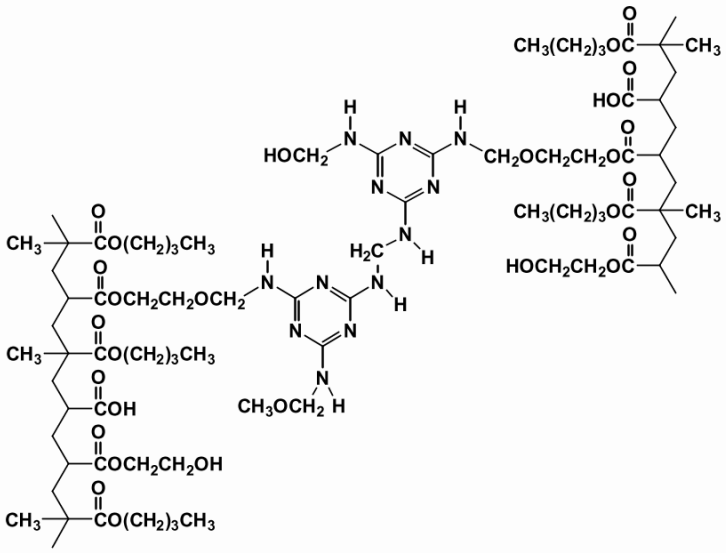
Buluş konusu medyumun formülasyonu;

İçerik	Ağırlıkça Kullanılabilir Miktar (%)
Akrilik reçine (bağlayıcı-1)	10-30
Melamin reçine (bağlayıcı-2)	2-10
Selüloz eter	2-5
Dispersiyon ajanı	1-5
Yüzey aktif ajan	1-3
Çözücü (solvent) karışımı	45-84

Buluş kapsamında kullanılan bağlayıcı-1 su bazlı OH fonksiyonlu termosetting akrilik reçinelerdir. Akrilik reçineler, spesifik katalizörler ve başlatıcılar kullanılarak akrilik monomerlerin polimerizasyonu sonucunda elde edilmektedir. Akrilik reçine üretiminde kullanılan monomerler; metil metakrilat, akrilik asit, bütil akrilat, stiren gibi nonfonksiyone lmonomerlerle; 2-EHA, HPA, HPMA, 2-HEA gibi OH fonksiyonlu monomerlerdir. Termoplastik olarak isimlendirilen akrilik reçineler, nonfonksiyonel monomerlerle üretilirken; fonksiyonel monomerlerle üretilen akrilik reçineler ise “termoset” akrilik reçineler olarak isimlendirilmektedir. Akrilik reçine üretimlerinde ürün kalitesini etkileyen en önemli etkenler; monomer oranları, dozajlama süresi, dozajlama hızı, katalizör türü, miktarı ve sıcaklıktır.

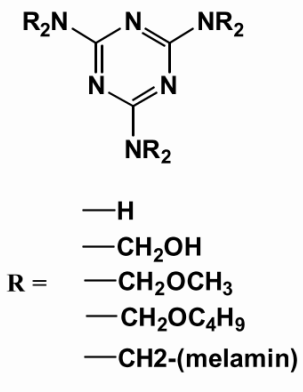
Bağlayıcı-2, melamin reçineleridir. Melamin reçinesi, melamin ve formaldehidin polimerizasyonu ile sentezlenen termoset bir malzemedir. Özellikle 100-140 °C arası fırın kurumalı sistemler için reaktif melamin reçineler ile ürün stabilitesinin arttırılması sağlanmıştır.

Melamin ve akrilik arasındaki reaksiyon fırında kurutma sıcaklığında meydana gelmektedir. %75:%25 (3:1) oranında akrilik reçine-melamin reçine içeren medyum ile kurutma fırınlarında cam emayesinin kürlenmesi sağlanmış ve ilk yapışma mukavemeti test edilmiştir. Yüzeyin, fiziksel ve kimyasal direnç kazanması sağlanmıştır. Formül-1'de akrilik-melamin kaplama çapraz bağlanma yapısı verilmektedir (1).



Formül-1

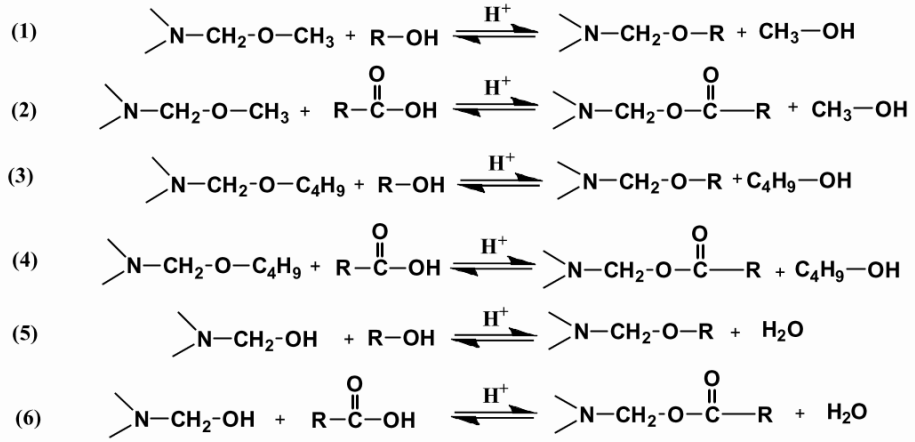
Formül-2'de melaminin çapraz bağlayıcı yapısı ve fonksiyonel grupları görülmektedir (2). Burada alkoksil gruplarının melamin üzerinde hidroksil ile kondenzasyonu/ yoğunlaşması ve polimer reçine üzerinde karboksil gruplarının kondenzasyonu/ yoğunlaşması ile hidroksil gruplarının farklı melaminler üzerine yoğunlaşması, sistemi domine eden iki reaksiyondur. Bauer ve Dickie yaptıkları çalışmada solvent bazlı ve su bazlı akrilik kopolimer reçinelerinin farklı melamin-formaldehid çapraz bağlayıcılarıyla kürlenme kimyasını ve ağ oluşumunu incelemişlerdir. Buluşa konu medyumun ilk yapışma mukavemeti, kürlenme sıcaklığının ve melamin konsantrasyonunun arttırılmasıyla arttırılmaktadır.



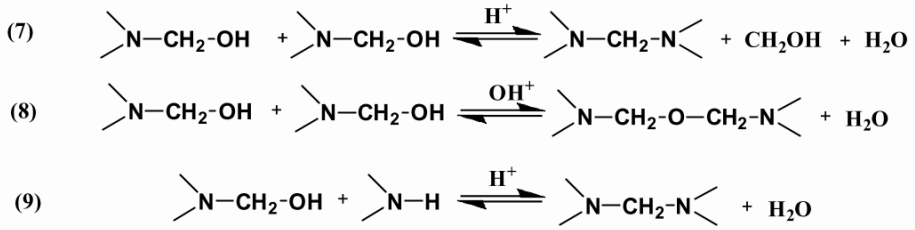
Formül-2

Alkoksil gruplarının melamin üzerindeki hidroksil ile yoğunlaşma reaksiyonu ve hidroksil gruplarının farklı melaminler üzerine yoğunlaşma reaksiyonu formül-3'te verilmektedir (2).

Melamin-Polimer Reaksiyonu



Melamin-Melamin Reaksiyonu



Formül-3

Melamin grupları, hexamethoxymethylaammine ve içerisinde OH, NH ve OCH_3 grupları ve az miktarda N-CH_2-N gruplarını içerebilmektedir. Melamin fonksiyonel grupları, methoxymethyl, butoxymethyl, methylol, amine, methylene köprü gruplarıdır. Akrilik reçine fonksiyonel grupları, alkoxy, amine, methlol gruplarıdır. Akrilik-melamin bağlarının oluşması, f fonksiyonel gruplu bir polimerin ve g fonksiyonel gruplu bir monomerin yoğunlaşma reaksiyonu oluşturmasıyla tanımlanabilmektedir.

Selüloz eterler, üretim proseslerine göre MC (metil selüloz), HPMC (hidroksipropil metil selüloz), HEMC (hidroksi etil metil selüloz), HEC (hidroksi etil selüloz) gibi değişik modifikasyonlarda özel selüloz eterler olarak üretilmektedirler. Eterifikasyon diye adlandırılan kimyasal prosesten sonra, selüloz hidroksil gruplarının metil ve/ veya hidroksipropil grupları ile yer değiştirmesi sonucu suda çözünen noniyonik selüloz etere dönüşmesinden oluşan kimyasal üründür. Formülasyonda kıvamlaştırma ajanı olarak kullanılan hidroksi propil selüloz, aynı zamanda su tutma yardımcısı, bağlayıcı, dispersiyon yardımcısı, yağlayıcı, kolloid veya dengeleyici gibi birçok tipik özellikleri olan katkı malzemeleridir.

Buluşa konu medyum (organik taşıyıcı) çözücü olarak, bir veya daha fazla glikol eteri ve/veya esterlerini içermektedir. Geniş bir dizi glikol eter ve esterleri kullanılabilmektedir. EPh glikoleter veya TPM glikol eterler, EB glikol eter (2-bütoksietanol), Texanol (2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol-1 izobütirat), Texanol ester alkol (2,2,4-trimetil-1,3-pentandiolmono (2-metil propanoat), glikol eter esterleri, propilen glikol, dipropilene glikol ve bunların kombinasyonlarını içerebilmektedir.

Asidik gruba sahip kopolimerlerin alkilol amonyum tuzları ve modifiye üre solüsyonları dispersiyon ajanı olarak, etoksile alkol gruplar ve üre solüsyonları ise yüzey aktif ajan olarak kullanılabilmektedir.

Yüksek ilk yapışma mukavemetine sahip medyumun üretim yöntemi;

- Karıştırma kabına alınan çözücü karışımına sırasıyla akrilik reçine, melamin reçine, selüloz eter, yüzey aktif ajan ve dispersiyon ajanı eklenerek medyum elde edilir.

Elde edilen medyumun viskozitesi, 25 °C'de BROOKFIELD VISCOMETER, DV2T cihazı ile 15 rpm'de 1,000-10,000 cPs olarak ölçülmüştür.

Buluşa konu medyumun tercih edilen uygulama biçiminin, su ile temizlenebilir, iyi akış özelliklerine (reoloji), elverişli (handling) ilk yapışma mukavemeti (ASTM D3363) özelliklerine ve mükemmel kuruma oranına ve uygulanabilir viskozite aralığına sahip olması gerekmektedir.

Buluş kapsamında, buluşa konu olan medyumun performanslarının karşılaştırılması için cam emayesi hazırlanmıştır. Buna göre çinko esaslı (Zn-based) ve bizmut esaslı (Bi-based) iki frit reçetesi oluşturulmuştur. Siyah renk için Mn katkılı $CuCr_2O_4$ pigmenti, beyaz renk için ise rutile yapıda TiO_2 kullanılmıştır. Tablo-1'de çinko esaslı cam frit kompozisyonu, tablo-2'de bizmut esaslı cam frit kompozisyonu verilmektedir. Toplam 4 farklı emaye sistemi mevcut buluşa konu medyum (GMW 002) ile hazırlanmıştır. Karşılaştırmalı performansı, sektörde kullanılan ürün (GMW 001) ile kıyaslanmıştır. Burada hazırlanan cam emayelerinin kuru film kalınlıkları 25-50 µm aralığındadır. Şekil-1'de GMW 001 ile GMW 002'nin 150 °C'de 45 dakika süreyle kuruma performasına ait grafik, şekil-2'de GMW 001 ile GMW 002'nin 100 °C'de 45 dakika süreyle kuruma performasına ait grafik verilmektedir.

Tablo-1: Çinko esaslı cam frit kompozisyonu

Bileşen	Mol (%)

SiO_2	30-51
Na_2O	11-20
B_2O_3	10-20
ZnO	20-25
F	1-3
TiO_2	1-4
Li_2O	1-5
K_2O	1-2
Al_2O_3	1-2
ZrO_2	1-2
Fe_2O_3	1-2
CaO	1-2

Tablo-2: Bizmut esaslı cam frit kompozisyonu

Bileşen	Mol (%)
SiO_2	40-50
Bi_2O_3	30-60
B_2O_3	10-20
Li_2O	5-10
ZrO_2	1-5
Al_2O_3	1-5
K_2O	1-2
MgO	1-2
CaO	1-2

Elde edilen emaye bileşimleri ağırlıklı olarak cam friti, bir renklendirici ve buluşun yüksek ilk yapışma mukavemeti ortamı gibi organik bir araçtan (medyumdan) oluşmaktadır. Cam emayeler bir alt bir cam tabakasına uygulanmakta ve daha sonra organik fırın kurutmalı olarak kurutma işlemine tabi tutulmakta olup, burada kürlenme gerçekleşmektedir. Bu aşamada, cam plaka transfer, taşıma ve elle tutma (handling) gibi fiziksel ve kimyasal etkilere maruz kalmaktadır. Burada buluşa konu medyum sayesinde yüzey, çevresel etkilere karşı direnç göstermektedir. Daha sonra pişirim gerçekleşmekte olup, pişirim sırasında emaye erimekte, cam alt katmana yapışmakta ve cam istenilen son şekle dönüştürülmüş olmaktadır. Uygun reoloji, iyi raf ömrü, orta doğrusal genleşme katsayısı, cam tabakaya iyi yapışma, iyi kimyasal direnç ve fiziksel dayanıklılık göstermektedir.

Cam emayelerin cam tabakasına uygulama yöntemlerine göre değişkenlik gösteren viskozite değerleri şu şekildedir;

Rulo kaplamaya uygun cam emaye viskozitesi, 25°C 10 rpm yaklaşık 8,000 cPs - 40,000 cPs arasındadır. Uygulama sonrası katman kalınlığı (kurutmadan önce) ise 1-150 mikron arasındadır.

Serigrafi kaplamaya uygun cam emaye viskozitesi, 25°C 10 rpm yaklaşık 8,000 cPs - 30,000 cPs arasındadır. Uygulama sonrası katman kalınlığı (kurutmadan önce) ise 5-100 mikron arasındadır. Serigrafik baskıyla oluşturulan katmanlar için yaklaşık 2 dakika ila yaklaşık 5 dakika arasında bir süre boyunca 120-150°C (cam sıcaklığı) arasındaki bir sıcaklığa ısıtmayla kuruma gerçekleştirilmektedir.

Tablo-3'te boyalı cama ısıl işlem öncesi uygulanan testler verilmektedir.

Testler	**Koşullar**	**Sonuç**
Renk	Spektrofotometre ile ölçüm	ΔE*≤ 0,5
İlk yapışma mukavemeti (Green strength)	TS EN 13523-4 / ASTM D3363 Film sertliğinin tayini – Kurşun kalem testi	B
Cross-cut (ASTM 3359-02)	Kesme aparatıyla boyalı yüzeyde artı şeklinde iz bırakılır, bant yapıştırılarak çekilir	0B/5B
Ph değeri	DIN ISO 976	8-9
Yoğunluk	25°C, DIN EN ISO 2811-1	0,98 g/cm3
Viskozite	25°C, Brookfield, spindle LV-64 / 12 rpm, DIN EN ISO 2555	3,000 – 4, 000 cP

Renk toleransı (ΔE*), ΔE* üretimler arası renk homojenliğinin tespiti için kullanılmaktadır. Vardiyada bir kez alınacak numunede ısıl işlem sonrası ölçüm yapılmakta ve kaydı tutulmaktadır. Kampanya içinde ve kampanyalar arasında ΔE*≤ 2,0 olarak sağlanması hedeflenmektedir. Üretilmiş plakalar arasındaki renk farklılığı L*, a* ve b* parametreleriyle, boyalı camın cam yüzeyinden aşağıdaki formüllere göre belirlenmektedir.

ΔL* = L*plaka 2 - L*plaka 1

Δa* = a*plaka 2 - a*plaka 1

Δb* = b*plaka 2 - b*plaka 1

ΔE* değeri ise aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$\Delta E^* = [(\Delta L^*)2 + (\Delta a^*)2 + (\Delta b^*)2]1/2$

Tablo-4'te hazırlanan cam emayeleri arasındaki su ile temizlenebilirlik, ilk yapışma mukavemeti ve renk değerleri karşılaştırmasının sonuçları verilmektedir.

Tablo-4: Hazırlanan cam emayeleri arasındaki karşılaştırma sonuçları

Örnek	Su ile temizlenebilirlik özelliği	İlk yapışma mukavemeti	Renk değerleri
Bi esaslı siyah	Çok iyi	Çok iyi	ΔE<0,5
Bi esaslı beyaz	Çok iyi	Çok iyi	ΔE<0,5
Zn esaslı siyah	Çok iyi	Çok iyi	ΔE<0,5
Zn esaslı beyaz	Çok iyi	Çok iyi	ΔE<0,5

Yüksek ilk yapışma mukavemet ortamları (medyumları) ve bunları içeren bileşimleri, geniş bir uygulama alanına sahiptir. Buluşa konu ilk yapışma mukavemeti yüksek medyum cam, porselen ve diğer yüzeyler (alt katman) için dekoratif ve fonksiyonel kaplamalar oluşturmak için kullanılabilmektedir. Bu dekoratif kaplamalar, cam veya cam-seramik kaplamalar oluşturanları içermektedir.

TS EN 13523-4 / ASTM D3363 Film sertliğinin tayini – Kurşun kalem testi

Bu deneyde cam bir yüzey üzerindeki cam emayesinin (frit, pigment ve buluşa konu medyum ile hazırlanan emayenin) fırın kurutmasından sonra olan organik kaplamanın kalem sertliğinin, sertliği bilinen kalemlerle tayin edilmesini kapsamaktadır. Çalışma aralığı kalem sertliklerine göredir.

Yumuşak kalemler: HB, B, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B

Sert kalemler: F, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H

Bu deneyde kürlenmiş emaye filmin yüzey sertliğinin belirlenmiş skalaya göre yumuşaktan serte doğru tespit etmek için standart sertlikteki kalemler kullanılarak yapılmaktadır. Boya yüzeyinde kalıcı iz bırakan en yumuşak kalemden bir kademe daha yumuşak olan sertlik derecesi filmin kalem sertliği olarak belirlenmektedir.

(YUMUŞAK) 6B - 5B - 4B - 3B - 2B – B – HB – F – H - 2H - 3H - 4H - 5H - 6H (SERT)

HB-F = yüksek ilk yapışma mukavemeti (high greenstrength)

B-2B = orta ilk yapışma mukavemeti (medium greenstrength)

3B-6B = düşük ilk yapışma mukavemeti (low greenstrength)

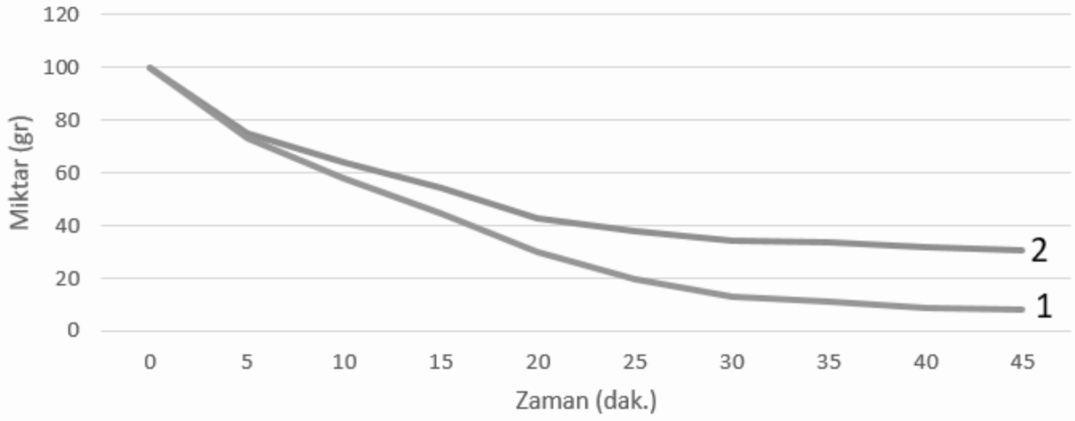
Buluş ile bir cam yüzey üzerine ağırlıkça %60 cam friti içeren ilk yapışma mukavemeti yüksek bir medyum (kaplama bileşeni) sağlanmıştır. Bu bileşimin cama uygulanmasıyla kaplama bileşeninin bir tabakası oluşturulmuş, kaplama bileşenine ait tabaka kurutulmuş ve kürlenmesi sağlanmıştır. Böylece kurutma fırınından çıkan camların, fiziksel ve kimyasal etkilere karşı dirençli yapıda olması sağlanmıştır. Herhangi bir etkiye karşı yüzey hatalarının oluşması da engellenmiştir.

Mevcut buluş ile, su bazlı akrilik-melamin esaslı ilk yapışma mukavemeti yüksek bir organik taşıyıcı geliştirilmiş ve geliştirilen medyumun standart medyumlara göre belirgin bir şekilde daha yüksek ilk yapışma mukavemeti sunduğunu yapılan deneysel çalışmalar ile tespit edilmiştir.

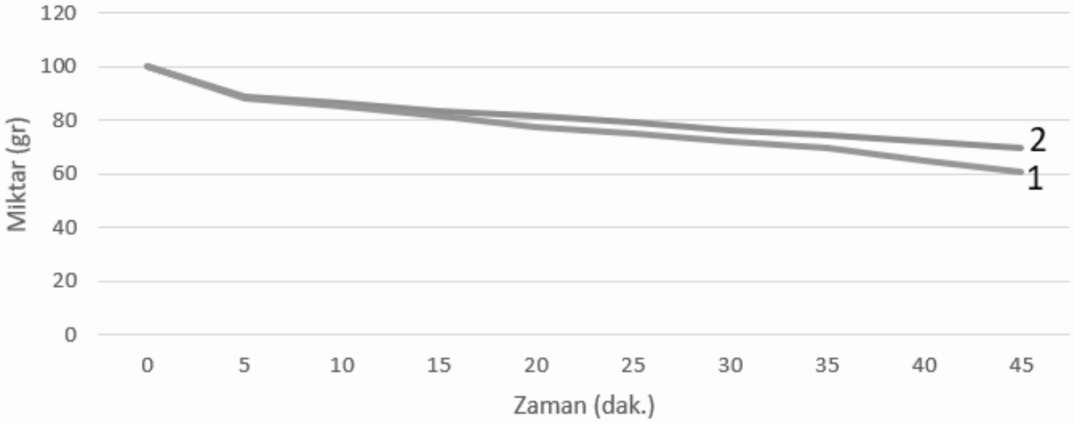
KAYNAKLAR

1. Mark R. VanLandingham, Tinh Nguyen, W. Eric Byrd & Jonathan W. Martin **(2001)**. On the use of the atomic force microscope to monitor physical degradation of polymeric coating surfaces. Journal of Coatings Technology, 73, 43-50 (2001).

2. D. R. Bauer, R. A. Dickie **(1980)**. Crosslinking chemistry and network structure in organic coatings. I. Cure of melamine formaldehyde/acrylic copolymer films. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, vol 18, Issue 10, p:1997-2014 (1980).



Şekil-1



Şekil-2